

PCT

世界知识产权组织
国际局



按照专利合作条约(PCT)所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号 ⁶ : C08G 79/08		A1	(11) 国际公布号: WO98/52993
			(43) 国际公布日: 1998年11月26日 (26.11.98)
(21) 国际申请号: PCT/CN98/00072		(81) 指定国: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO专利 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), 欧亚专利 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI专利 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG)	
(22) 国际申请日: 1998年5月14日 (14.05.98)		本国际公布: 包括国际检索报告。	
(30) 优先权: 97112073.0 1997年5月19日 (19.05.97) CN 97112075.7 1997年5月19日 (19.05.97) CN			
(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 深圳市昊雪投资有限公司 (SHENZHEN HOUSE SAFETY INVESTMENT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市罗湖区红桂路1024号清庆新村4号三楼, 邮政编码:518008, Guangdong (CN)。			
(72) 发明人:及			
(75) 发明人/申请人(仅对美国): 周胜刚(ZHOU, Shenggang) [CN/CN]; 中国广东省珠海市西区(三灶)冠越山庄11栋203室, 邮政编码:519040, Guangdong (CN)。			
(74) 代理人:永新专利商标代理事务所北京办事处 (NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市德外北三环中路6号10层, 邮政编码:100011, Beijing (CN)。			
(54) Title: BORON-CONTAINING POLYMER MATERIAL HAVING PROTECTIVE FUNCTIONAL STRUCTURE AND ITS PREPARATION			
(54) 发明名称: 具有防护功能结构的硼聚合物材料及其制备方法			
(57) Abstract			
<p>The present invention provides a boron-containing polymer material having self-adaptive protective functional structure and its preparation, said material has boryl or boroxo center constituting main structure together with organic active group and has 50-80 % structural water and combination water based on the total weight of said material; wherein, the organic active group described herein selects from the groups consisting of hydroxy group, aldehyde group, ketone group, carboxylic group; the combination water described herein refers to natural absorbed free water when said material is produced and various morphological water molecule in reactive filler; the structural water described herein refers to all of H and O elements forming said material functional structure, its level ratio is approximately 2:1. The material of the present invention can be used in high temperature heat insulation, high temperature antioxidation, fire retarding and flame resistance, radiation absorption nuclear radiation shielding and high-energy beam shock.</p>			

(57) 摘要

本发明提供一种具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料及其制备方法，该材料具有以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成主体结构，并具有占该材料总重量 50 - 80 % 的结构水和结合水；其中，所述的有机活性基团选自羟基、醛基、酮基、羧基组成的组；所述的结合水是指在该材料生成时自然吸附的游离水和反应填充物中各种形态的水分子；所述的结构水是指构成该材料功能结构中所有 H、O 元素，其含量比接近 2 : 1。本发明所提供的材料可应用于高温绝热、高温抗氧化、防火阻燃、射线吸收、核辐射屏蔽与抗高能束冲击。

以下内容仅供参考

在按照 PCT 所公布的国际申请小册子首页上所采用的 PCT 成员国国家代码如下：

AL 阿尔巴尼亚	CU 古巴	IE 爱尔兰	MG 马达加斯加	SL 塞拉利昂
AM 亚美尼亚	CY 塞浦路斯	IL 以色列	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	SN 塞内加尔
AT 奥地利	CZ 捷克共和国	IS 冰岛	ML 马里	SZ 斯威士兰
AU 澳大利亚	DE 德国	IT 意大利	MN 蒙古	TD 乍得
AZ 阿塞拜疆	DK 丹麦	JP 日本	MR 毛里塔尼亚	TG 多哥
BA 波斯尼亚 - 黑塞哥维那	EE 爱沙尼亚	KE 肯尼亚	MW 马拉维	TJ 塔吉克斯坦
BB 巴巴多斯	ES 西班牙	KG 吉尔吉斯斯坦	MX 墨西哥	TM 土库曼斯坦
BE 比利时	FI 芬兰	KP 朝鲜民主主义人民共和国	NE 尼日尔	TR 土耳其
BF 布基纳法索	FR 法国	KR 韩国	NL 荷兰	TT 特立尼达和多巴哥
BG 保加利亚	GA 加蓬	KZ 哈萨克斯坦	NO 挪威	UA 乌克兰
BJ 贝宁	GB 英国	LC 圣卢西亚	NZ 新西兰	UG 乌干达
BR 巴西	GD 格拉纳达	LI 列支敦士登	PL 波兰	US 美国
BY 白俄罗斯	GE 格鲁吉亚	LK 斯里兰卡	PT 葡萄牙	UZ 乌兹别克斯坦
CA 加拿大	GM 冈比亚	LR 利比里亚	RO 罗马尼亚	VN 越南
CF 中非共和国	GH 加纳	LS 莱索托	RU 俄罗斯联邦	YU 南斯拉夫
CG 刚果	GN 几内亚	LT 立陶宛	SD 苏丹	ZW 津巴布韦
CH 瑞士	GR 希腊	LU 卢森堡	SE 瑞典	
CI 科特迪瓦	GW 几内亚比绍	LV 拉脱维亚	SG 新加坡	
CM 喀麦隆	HR 克罗地亚	MC 摩纳哥	SI 斯洛文尼亚	
CN 中国	HU 匈牙利	MD 莫尔多瓦	SK 斯洛伐克	
	ID 印度尼西亚			

具有防护功能结构的硼聚物材料及其制备方法

所属领域

本发明涉及具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料及其制备方法，特别是涉及具有高温绝热、高温抗氧化、防火阻燃、射线吸收、核辐射屏蔽与抗高能束冲击的具有防护功能结构的材料及其制备方法。所谓的“自适应性”是指由环境条件特别是温度变化引起具有保护作用的连续理化综合反应，并且该防护反应具有动态对应性质；所谓的“防护功能结构”是指一方面该结构的元素比例与元素结构合理，另一方面同时要求该结构在高温或者高温动能的作用条件下不是瞬间瓦解，而是具有方向性的从一种自适应性结构逐步转化为另一种自适应性结构，其中一部分转化具有可逆性质。

背景技术

传统高温隔热与防火阻燃材料，由经典理论倡导的技术方案主要采用无机中空多孔低密度隔热耐火材料、高熔点耐火材料与低导热系数材料；辐射吸收与核辐射屏蔽则多采用其它天然无机材料与重金属及其氧化物材料。归纳传统技术的主要缺陷有五个方面：一、材料的性能单一，不具备两个甚至更多领域应用的良好技术特性；二、生产或使用中有一定程度的环境污染；三、有效工作温度大多在 1000℃ 左右，各别适用温度达 2000℃ 左右；四、隔热并非绝热——只有保温瓶胆这种构造才在温差达 300℃ - 600℃ 的很窄范围内才有绝热效果；五、价格/性能比的商业成本较高，满足不了日益发展的社会需求。

近十多年，出现了一些性能强化或延伸的防护新材料。其中，性能较好的材料主要组成特点分布于三个方面：一、无机强共价键材料，如碳纤维、碳化硅纤维与碳化硼材料等；二、以硅硼、碳硅硼、硼烷为主导趋势的聚合有机材料及其复合材料；三、添加磷化物、硼化物、卤化物阻燃剂的有机复合材料。这些材料改善了某种应用性能或具有一定的综合技术性能，但也带来了新的不足或者还存在未尽人意之处：

- 1、增加了环境问题，包括生产过程的毒物泄露、高温中热分解放出有害气体或者废弃后造成环境污染等问题；
- 2、大幅上扬了成本，不利于普及特别是不适宜城市大范围的防护市场需求；
- 3、空气中阻燃适用温度约在 800℃ - 1000℃ 以下，与传统技术判别不大；

4、还不能满足当今高、精、尖领域的综合需求;

5、防护综合性能上,对传统技术未有质的或重大的突破。

总之,现有技术受经典理论的传统影响,强调以不变(性能)应万变(综合防护保障),结果制约了防护材料的总体发展。

从八十年代至今,现有专利文献反映在综合防护技术方案及其材料性能方面的不足分析如下。

一、材料的元素组成不合理

1.1. 含有卤、硫、磷及重金属的有害元素 -- 高温热分解易生成有毒窒息性气体或者易产生污染环境的物质。专利文献包括 US85-4504611、US85-4506036、US5179048、US4910173、US93-5272237、JP91-289338 等含卤元素; JP91-305218、特开平 7-278267 等含磷元素; JP87-130782 含铅成份。

1.2. 有机材料 H、O、B 元素组成不合理 -- 几乎或绝大部分都是氢或者氧过剩的组合,也包括单质硼的存在,高温下自身均有大量热产生,不利于高温防护。这些专利文献包括: US85-4504611、US93-5272237、JP87-38874、JP87-107226、JP89-268706、JP94-121540、JP94-125564、特开平 7-41611、特开平 7-118498 等氢元素比例过高; US89-338218 氧含量过高; JP83-175292 含单质硼。

二、材料的分子结构不合理

2.1. 阻燃剂中心元素硼不应与 C、O、N 以外的元素直接构成分子结构,否则不利于高温抗氧化作用或者不利于高温条件下形成稳定的防护结构。如专利文献: US5179048。

2.2. 整体分子结构不合理

US85-4504611 采用环辛联六氯环戊烷与聚酰胺等非硼基分子结构,这在高温中不利于抗氧化反应的形成,其中的高氯含量也易释放有害气体; US93-5272237 采用乙炔基碳甲硼-硅氧烷的分子结构,由于硼基在支链上,因而没有更好的高温适用效果。

2.3. 未有防护性的功能结构

上述各项文献的特定分子结构均未考虑防护功能设计,更没有为适应综合性的应用需求,以确定的元素量设计所需要的分子结构。

三、技术方案上的不足

3.1. WO95-11272、US85-4504611、特开平 7-28267 等文献均是有机物与阻燃剂的组合技术，未构成新物质材料，故难以比传统技术方案有更大的优越性。

3.2. US5223461 无机硅硼碳瓷化纤维等耐高温材料工艺复杂、成本很高，不宜大批量生产及商业开发；此外，US85-4506036、US88-261104、US4910173 等也不利于大场所需求的价格/功能比。

3.3. WO95-11272 含醛类有毒物以及上述文献中（已指出）含有卤、磷与重金属元素的合成材料在生产过程中易危害环境及生产人员。

四、防护应用中热分解污染

平 7-27826 虽然不含卤素，但在其合成中含磷酸等有害阻燃剂，在高热中能产生有毒磷酸蒸气与其他有害气体，污染环境。

五、其他问题

5.1. US75-3891621 是一种含吡喃葡萄糖苷硼聚物及其衍生物，其烷硼基在糖醇之间的结构上处于较重要位置。可是，由于原料反应物选择不当，即反应物促成生物物元素 $H:O \geq 4:1$ ，高温下氢元素易自身燃烧发热，生产制备方法欠优化，即反应制备方法中没有增加结构水的定向工艺反应，故存在技术系统上的许多不足——除前面已分析过的外，还有结构水含量甚低（约 $< 36\%$ ），没有形成功能结构，因此，高温绝热、抗高能束冲击以及辐射屏蔽等性能较差。

5.2. JP87-38874 采用了水溶性缩聚制备方法，主要原料也有无机硼化物，如硼酸，其不足主要反映在反应物选择烷基基或氯根化合物，前者高温下自身会发生大量生成热，不利于防火阻燃，后者氯根在火灾中易产生有害的气体或者污染成分，其方法的不足同样也是在制备方法中没有增加结构水的定向工艺反应，故这一方法生产的硼硅氧烷并没有防护上的更好效果。这一方法未尽其优势，主要是水溶液仅作溶剂，未强化结构水与结合水的形成，因此也无法成为良好的功能防护材料；其次硼硅基一体，不利于高温抗碳氧化。总之，现有技术防护体系上顾此失彼十分严重，关键是防护理论上与观念上所受的局限。

总之，当今高精尖防护领域，具有防护功能的结构工程材料以及保护环境的可持续发展等综合防护应用方案，均难以在现有技术中找到解决问题的答案。我们这个高技术时代，需要一种防护功能材料具备如下优异的技术性能：

1、满足特定时间内 1000 °C - 3500 °C 以上的高温防护要求或者特定条件下 350 °C - 2000 °C 之间的长期应用要求;

2、与现有技术相反,利用功能材料的热分解及自适应反应变化,实现温度越高热导率越低的目标,如 700 °C - 3600 °C 之间的导热系数比传统隔热材料小 2 - 4 个数量级;

3、实现高温抗氧化作用与对热中子吸收的控制及核屏蔽的综合能力,由此达到对普通火灾的生成热反应同热核电站事故的超过 1500 °C 限量的热核反应予以控制及阻断;

4、城市与森林消防,不仅需要充分发挥功能材料的防护性能,而且还需要借助被保护物品(如碳水化合物的木材)自适应性地扩大消防减灾的资源(如水资源)供给量;

5、要求达到全程绿色化的目标,其中包括在火灾等灾害现场,材料自身无有害气体及有害物质产生,而且还要抑制接触物品的有害气体产生;

6、要充分发挥多功能的潜力,实现比已有高熔点物质更有效地抵御高能束冲击的目标。

同时,本发明还要提供具有如下特性的防护材料:

1、高温绝热,其动态热传导系数仅为传统低值材料的 1% - 10% 以下;

2、高温抗氧化,使碳与有机碳化物质在 800 °C - 3000 °C 的高温中不易氧化 - 以利于阻断火灾热源;

3、热核消防,即能吸收热中子同时又散失核能量 - 控制并阻断热核事故的持续进行;

4、抗高能冲击,对激光等高能波束的抗冲击能力超过现有任何材料;

5、商业成本适宜,能够大批量生产又便于广泛应用。

为达成所述的开发防护功能材料的目的,本发明通过无机硼化物与有机物或糖类形成具有防护功能结构的有机硼聚物,让其在自适应性动态(热反应/热分解)条件下产生上述的优异技术性能,从而用有机功能材料实现高精尖且成本适宜的综合防护目的。

因此,本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种具有自适应动态特性的、具有防护功能结构的材料及其制备方法。

发明概述

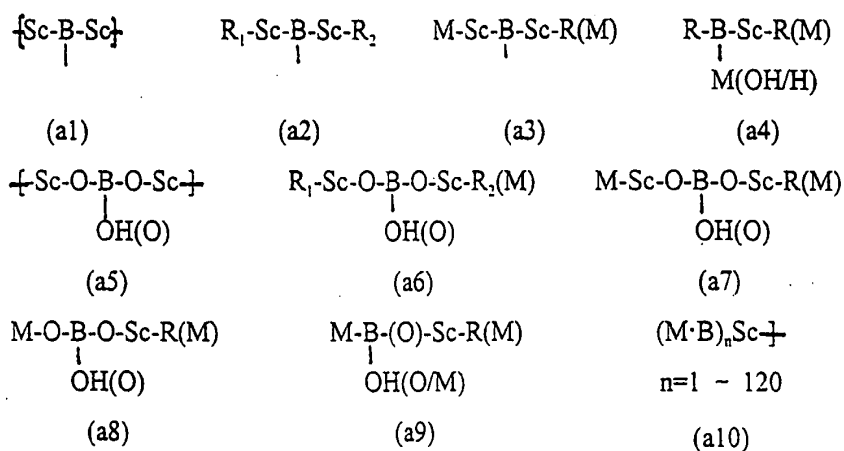
本发明的目的是通过提供一种具有防护功能结构的硼聚物材料来达到，所述的材料具有以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成主体结构，并具有占该材料总重量 50 - 80 % 的结构水和结合水；其中，

所述的有机活性基团选自羟基、醛基、酮基、羧基组成的组；

所述的结合水是指在该材料生成时自然吸附的游离水和反应填充物中各种形态的水分子；

所述的结构水是指构成该材料功能结构中所有 H、O 元素，其含量比为 1.6: 1 - 2.5: 1。

本发明提供的一种材料是所述的以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成的主体结构含有如下结构单元中的一种或多种：



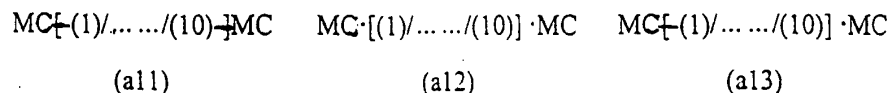
其中：

Sc 是糖基；

R、R₁、R₂ 是含氧有机基或者烷基基；

M 是碱基或其他无机根。

上述材料的主体结构可以进一步含有助剂、改性剂、填充剂中的一种或多种，形成具有如下通式的边缘功能结构：



其中，

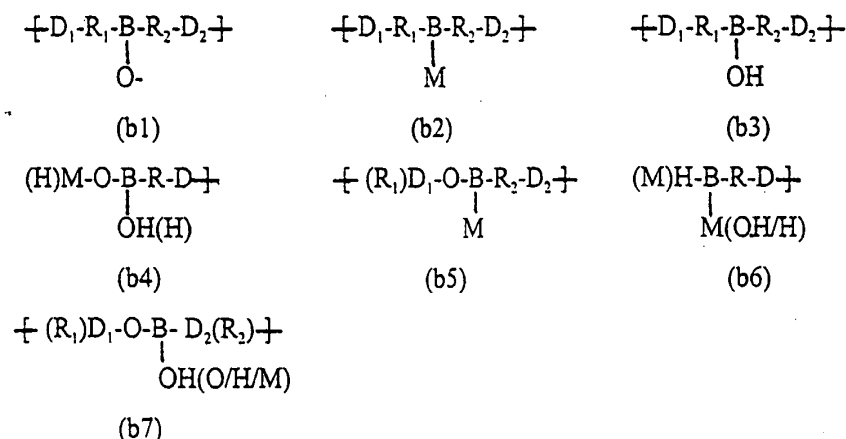
MC 为改性剂或稳定剂的稳定基团；

所述的助剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨、二氧化硅、无毒有机酸组成的组中的一种或两种；

所述的改性剂选自碱土金属氢氧化物、第四周期金属氧化物、第四周期金属氢氧化物、锑与锡化合物、氨或碱金属硅酸盐、氨或碱金属碳酸盐、氨或碱金属有机酸盐、阿拉伯胶、活性二氧化硅组成的组中的一种或两种；

所述的填充剂选自氧化铝、氢氧化铝、铝化合物、氧化钛、氢氧化钛、氢氧化镁、氢氧化钙、难溶性硅酸盐与碳酸盐、硅粉、硼粉、碳化物、不溶性碳水化合物、天然胶粘剂，不含卤/硫/磷元素的合成树脂及其粘接剂组成的组中的一种或多种。

本发明提供的另一种材料是所述的以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成的主体结构含有如下结构单元中的一种或多种：

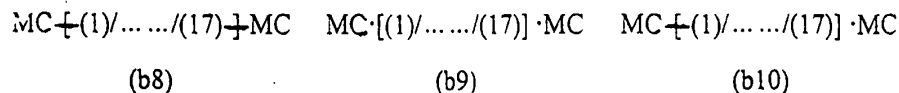


其中：

R、R₁、R₂是相同或者不相同的含氧有机基；

M是碱基或者无机根。

上述材料的主体结构可以进一步含有助剂、改性剂、填充剂中的一种或多种，形成具有如下通式的边际功能结构：



其中，

MC为改性剂或稳定剂的稳定基团；

所述的助剂选自金属有机物催化剂、氧化硅、氧化硼、碱金属氢氧化物、碱

土金属氧化物缩水剂、碱土金属硅化物粉、碳粉、半导体单质超微粒子、树脂离子吸附剂、两性金属氧化物、氨基酸等 pH 缓冲调节剂组成的组中的一种或多种；

所述的改性剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、碳酸盐、氧化硅、硅酸盐、挥发性无毒或微毒醇及酯溶剂、含金属元素活性基团、单质碳、稳定金属粉、天然有机物及其粘合剂、合成树脂及其粘合剂、紫外线吸收剂组成的组中的一种或多种；

所述的填充剂是不与硼基或氨液、醇类、碱金属醇化物、脂肪族羧酸及其之类衍生物、醇胺直接起反应的任意无机或有机物。

本发明进一步提供一种制备具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料的方法，是将具有羟基、醛基或酮基的物质与无机硼化物反应，生成具有以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成主体结构，并具有占该材料总重量 50 - 80 % 的结构水和结合水；其中，

所述的结合水是指在该材料生成时自然吸附的游离水和反应填充物中各种形态的水分子；

所述的结构水是指构成该材料中所有 H、O 元素，其含量比接近 1.6 : 1 - 2.5 : 1；

所述的无机硼化物选自金属硼化物、氧化硼、硼酸及其盐、偏硼酸盐、四/五硼酸盐、过硼酸盐组成的一种或多种。

本发明还提供了上述具有防护功能结构的硼聚物材料在制备 a)200 °C - 3500 °C 高温绝热； b)300 °C - 4500 °C 高温抗氧化； c)350 °C - 5000 °C 防火阻燃； d)2500 °C - 10000 °C 以上抗高能束冲击；以及 e)2000 °C - 3000 °C 以下热核控制及其消防与屏蔽的产品中的应用；以及，在制备 a)260 °C - 2700 °C 高温绝热； b)350 °C - 3500 °C 高温抗氧化； c)400 °C - 4500 °C 防火阻燃； d)1800 °C - 5000 °C 抗高能束冲击的产品中的应用。所述的产品可以是工程结构材料或装饰材料。

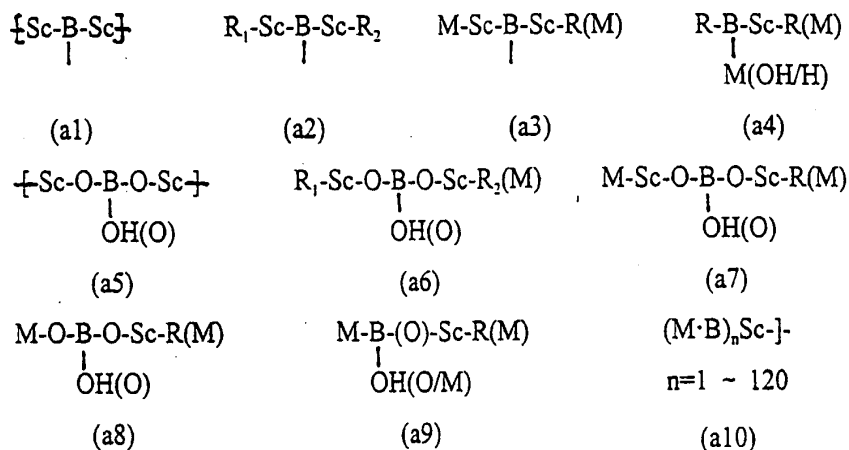
以下详细描述本发明。

本发明的详细描述

I.

对于所述的具有羟基、醛基或酮基的物质是选自单糖、二糖、三糖、多糖、糖酸及其金属盐、糖酸铵盐、水溶性纤维素及其盐、糖（类）有机纤维素组成的

组中的一种或多种的糖类时，是在水或含醇及醇衍生物的水溶液中，由不含卤、硫、磷、砷元素的无机硼化物与所述的糖类以及衍生物反应，生成具有前述功能结构(a1) - (a10)中之一一种或多种的糖硼共聚物。



实现本发明技术方案的具体要求如下：

A. 原料的控制选择与技术要求

A1. 原料的控制原则，所有参加反应或不反应（填充剂）的原料，均不得含有超过环境标准的有害物质及其有害元素，也不含有高温中具有潜在危害的卤、硫、磷、砷及重金属元素。

A2. 为实现最优化的防护性能

A2-1. 生成物总量中（有机物）H与O含量比应近于2:1，一般控制在H:O = 1.6:1-2.5:1的范围之内；

A2-2. 功能结构是要保障尽可能多的结构水含量，因此选定碳水化合物为主要的反应物——水溶性物质为组成功能结构的反应物之一，非水溶性物质为填充剂之一；

A2-3. 功能结构中要保障有适量的硼基或硼氧基存，因此无机硼化物选定（酸/碱/盐）水溶性硼化物；

A2-4. 生成物中要有尽可能多的稳定结合水，因此水或含醇水溶液是反应中介质，又是反应物；

A2-5. 为实现综合防护要求，须保证在产品总量中结构水和结合水达到30-75%以上。

A3. 水或者含0.1-50%醇及衍生物的水溶液为本发明的中介反应物，其中醇

选自乙醇、乙二醇、甘油、季戊四醇、山梨醇等组成的组中的一种或多种；优选无毒多元醇（优选范围应小于前述的范围）。

A4. 无机硼化物选自金属硼化物、氧化硼、硼酸（盐）、偏硼酸盐、四/五硼酸盐、过硼酸盐组成的组中的一种或多种；优选由硼化铝（锌/钠/镁）、氧化硼、硼酸、硼酸钠（钾）、偏硼酸钠（钾）、（含水）四硼酸钠（钾）、五硼酸铵、过硼酸钠组成的组中的一种或多种。

A5. 糖类及其衍生物选自单糖、二糖、三糖、多糖、糖酸及其金属盐、糖酸铵盐、水溶性纤维素及其盐、糖（类）有机衍生物组成的组中的一种或两种；优选由单糖、二糖、三糖、可水解多糖如淀粉、葡萄糖酸及其钠（锌）盐、羟基纤维素及 CMC、糖酸酯组成的组中的一种或两种。

A6. 助剂选自氢氧化钠（钾）、氨、二氧化硅、无毒有机酸组成的组中的一种或两种；优选由氢氧化钠、氨水、硅酸钠、乳酸、合成脂肪酸、乙二酸、乙酸组成的组中的一种。

A7. 改性剂选自碱土金属氢氧化物、第四周期金属（氢）氧化物、铈与锡化合物、氨或碱金属硅酸（碳酸/有机酸）盐、阿拉伯胶、活性二氧化硅组成的组中的一种或两种；优选由氢氧化钙（镁）、（氢）氧化钛（锌/铜/锰）、铈酸铵（钠/钾）、锡酸钠、硅酸钠、碳酸（氢）铵、有机酸弱碱盐、阿拉伯胶、气相二氧化硅、白炭黑组成的组中的一种或两种。

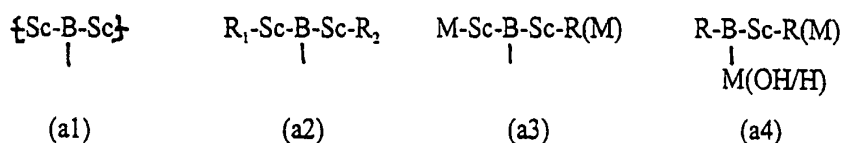
A8. 填充剂选自（氢）氧化铝、铝化合物、（氢）氧化钛，氢氧化镁（钙）、难溶性硅酸盐与碳酸盐、硅粉、硼粉、碳化物、不溶性碳水化合物、天然胶粘剂、不含卤/硫/磷元素的合成树脂及其粘接剂组成的组中的一种或多种；优选由（氢）氧化铝、铝粉、硅酸铝、（氢）氧化钛、氢氧化镁、石英砂、碳酸钙、三硅酸镁、硅粉、硼粉、活性碳粉、碳纤维、锯末、天然橡胶、环氧树脂及其固化剂、饱和聚酯、有机硅聚合物、丙烯酸树脂组成的组中的一种或多种。

B. 反应合成方法

经研究得出，在水溶液中，各种硼酸根都易与糖上的羟基向缩聚及酯化反应的方向进行，形成硼氧基型的糖硼高聚合基团；或者在碱金属离子的作用下，硼根易与糖上的羟基发生置换反应与偶合反应，形成硼基型的糖硼高聚体基团。实验证明，这两种类型的基团均易发生多种状态的晶体生长。这表明，一个硼（氧）

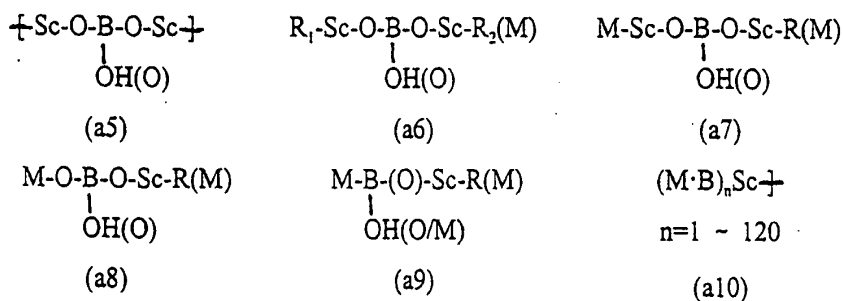
基可以与单个多羟基糖分子结合，也可以与两个或三个糖分子共聚；反之一个单糖既可以与单个硼（氧）基结合，也可以与两个或三个至六个硼（氧）基结合。本发明为选择更好的防护效果，在原料配量及反应方法上偏重选择后者共聚合基团作为主要的功能结构。

B1、将所述的（铝/锌/钠/镁）金属硼化物与所述的糖类在水或含醇水溶液中均混；如果选择的是单糖或二糖，则在常温或 50℃ - 80℃ 条件下共溶反应；若存在三糖或多糖（如淀粉），则需要 70℃ - 150℃ 的浴热条件中共溶反应，反应中生成的硼基型糖硼高聚基团的典型功能结构式为：



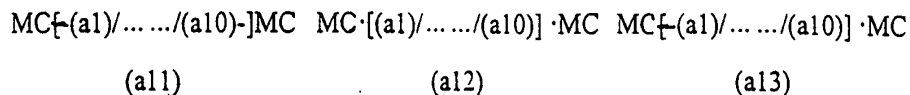
其中，Sc 是糖、R₁/R₂ 是糖基上的含氧有机基或烷基基，M 是碱基或者无机根。为促进这一反应，在中介反应液中加入适量的有机酸或无机碱性化合物。

B2、将所述的（偏/过/四/五）硼酸盐与所述的糖类在水或含醇水溶液中均混，常温或 50℃ - 100℃ 浴热共溶反应。反应中生成的硼氧基型糖硼高聚基团的典型功能结构式为



式中各符号与 B1 相同。为促进这一反应，中介反应液中可以加入所述的助剂。

B3. 在上述混合液中，(a1) - (a10) 式基团上含有糖的醛基与酮基，故这时的功能结构尚不稳定。进一步做技术处理；要么室温中静置数天，自然生长出（微）晶体，形成防护功能结构的基础产品；再要么添加改性剂或填充剂（应利用余热），在多成份混合液中形成复杂的合成反应 - - （醛、酮基上）加成反应、酯化反应、交联反应等。这些反应既稳定了功能基团，同时又形成具有边际功能结构



的衍生物, 其中 MC - /MC 是改性剂或填充剂的稳定基团, 包括吸收放射线的金属(氧化物)粉。(a11)-(a13)形成具有族类或系类理化特点及同类异构外观效果的防护功能结构的产品, (a11)为亚稳定结构; (a12)为游离结构; (a13)为随机结构。

C. 技术实施方案

如果多糖不易溶于水, 则先水解(可以利用所述的酸或碱助剂)再进行下述反应。

C1. 根据用途需要按重量比: 从 A4 中取 10 - 200 份同 A5 中取 1 - 100 份均混于 30 - 230 份 A3 中介反应液中, 其中可以加入 A6 助剂 0 - 50 份, 然后在 50 °C - 150 °C 条件下均热生成基础产品。

C2. 在基础产品余热中按重量比, 再加入 A7 剂 0 - 100 份或 A8 剂 0 - 300 份均搅, 形成衍生物产品。

C3. 为提高结构水与结合水在功能结构中的比重及稳定性, C1 - C2 技术方案可以在下述优化范围计量取值:

60 - 200 份 A3、30 - 120 份 A4、5 - 60 份 A5、0 - 30 份 A6 均混浴热→1 - 60 份 A7 或 1 - 230 份 A8。

综上所述, 对于一类具有防护功能结构的糖硼聚物的制备而言, 为了增大功能结构中的结合水和结构水 H、O、OH 基的比重, 所述的水或者含醇及醇衍生物的水既是反应中介物又是反应物, 在其中, 主要反应方法采用水解反应、置换反应/离子交换反应、酯化反应、偶合反应、缩聚反应与交联反应中的两种或多种并存的方法, 在进一步形成衍生物则采用不影响(a1)-(a10)功能结构骨架的任意合成与混合方法。

在具体的制备方法中, a)如果所述的糖类以及衍生物不直接溶解于水或含醇水溶液, 则采用 50 °C - 150 °C 的浴热条件水解溶解之或呈均布状态; b)而>100 °C 的浴热水解反应采用相应的有压密封反应控制技术; c)呈水解或均布状态的糖类及其衍生物溶液在常压常温下与所述的无机硼化物进行一系列共聚反应; 或者 d)在常压中上述余热条件下进行共聚反应。在上述的 a) - d)反应过程中可以添加

或者不添加碱性或酸性助剂；而在上述的 a) - d) 反应过程中或之后可以添加或者不添加改性剂与填充剂。

在一个具体的实施方案中，所述的中介反应物选择水或者含 0.1 - 50 % 醇基醇衍生物的水溶液 30 - 230 重量份； 10 - 200 重量份硼化物； 1 - 100 重量份糖类及其衍生物； 0 - 50 重量份助剂； 0 - 100 重量份改性剂； 0 - 300 重量份填充剂。

在另一个具体的实施方案中， a) 所述的中介反应物选择水 30 - 180 重量份或者含 1 - 35 % 多元醇及其衍生物的水溶液 50 - 230 重量份； b) 50 - 150 重量份硼化物，所述的硼化物选自碱溶性或酸溶性非重金属硼化物、氧化硼、硼酸、硼酸钠（钾）、偏硼酸钠（钾）、（含水）四硼酸钠（钾）、五硼酸铵、过硼酸钠中的一种或两种； c) 3 - 80 重量份糖类及其衍生物，选自单糖、二糖、三糖、可水解多糖、葡萄糖酸及其金属盐、糖酸铵盐、羟基纤维素及其盐、糖酸酯中的一种或两种； d) 0 - 35 重量份助剂，选自氢氧化钠、氨水、二氧化硅、硅酸钠、 $H:O \approx 2:1$ 的有机酸中的一种； e) 在上述范围内根据实际需要取量均混→浴热→共溶初聚，或冷却至室温 1 - 20 小时形成基础产品再或者利用余热添加 f) 0 - 70 重量份改性剂，选自氢氧化钙（镁）、（氢）氧化钛（铈/铜/锰）、氨铈化物、铈酸钠（钾）、锡酸钠、硅酸钠、碳酸（氢）铵、阿拉伯胶、有机酸弱碱盐、活性二氧化硅中的一种或者两种； g) 0 - 270 重量份填充剂，选自（氢）氧化铝、（氢）氧化钛、铝粉、硅酸铝、氢氧化镁、石英砂、碳酸钙、三硅酸镁、硅粉、氮化硼、硼粉、活性碳粉、碳纤维、锯末、天然橡胶、环氧树脂及其固化剂、不饱和聚酯、有机硅聚合物、丙烯酸树脂与聚酰胺中的一种或两种或三种。

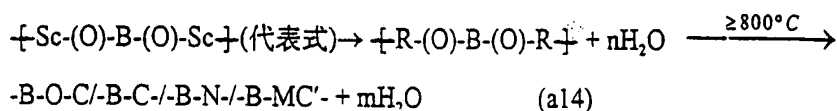
在又一个实施方案中， a) 所述的中介反应物选择水 50 - 120 重量份或者含 2 - 30 % 的无毒或微毒醇水溶液 60 - 200 重量份 - - 其中醇可以是乙醇、乙二醇、甘油、季戊四醇、山梨醇等； b) 30 - 120 重量份硼化物，选自硼化铝（铈/钠/镁）、氧化硼、硼酸、硼酸钠、五水四硼酸钠、硼砂、五硼酸铵、过硼酸钠中的一种或两种； c) 5 - 60 重量份糖类及其衍生物，选自二糖、三糖、淀粉、葡萄糖酸钠（铈）、CMC、羟甲（乙/丙）基纤维素与糖酸酯中的一种或两种； d) 0 - 30 重量份助剂，选自氢氧化钠、20 - 30 % 氨水、二氧化硅、硅酸钠粉、乙酸、乙二酸、乳酸、合成脂肪酸中的一种； e) 在上述范围内根据实际需要取量均混→70 °C - 100 °C 浴

热/均热→共溶初聚，或冷却至室温形成基础产品，再或者利用余热添加 f) 0 - 60 重量份改性剂，选自氢氧化镁、氧化钛（锌）、锑酸钠、锡酸钠、阿拉伯胶、亚油酸、丁烯酸、气相二氧化硅、白炭黑中的一种或者两种； g) 0 - 230 重量份填充剂，均混形成具有防护功能结构的产品。

本发明糖硼高聚物防护功能材料比现有静态防护材料具有下述优越的性能及良好的效果：

1、高温绝热性能

当遇到高温如 200 °C - 1000 °C 以上时，(a1) - (a13) 式发生有机热分解的结构变化



其中 MC' 是 MC 的高温残基，n+m 的水散失大量的热，同时又形成微孔耐高温（2000 °C - 3000 °C 以上）防护结构，这一微孔有良好的真空绝热性能 - 温度越高，这一性能就越好。两者综合贡献，形成了高温绝热的良好性能。实验证明，在 800 °C - 1500 °C 之间，其导热系数比现有技术低 2 - 3 个数量级；1500 °C - 3500 °C 则低 3 - 4 个数量级。

2、高温抗氧化性能

主要是硼基/硼氧基的催化贡献。实验证明，空气中 3000 °C - 4500 °C，这一性能还存在。良好适用范围达 700 °C - 3500 °C，有效范围约 300 °C - 4500 °C。

3、热核消防性能

本发明材料热分解散热，可以直接在 2000 °C - 3000 °C 以下进行，当热核电站发生重大事故时，本发明高含水材料即可以大量散热，又可以在 ≥ 800 °C 中产生(a14)式中的无机硼高分子稳定结构，无论是热分解前的 H、OH 基及 M 成份，还是热分解后的无机高分子成份，均可以吸收大量的热中子而阻断热核反应。这种双效贡献优于特种水泥，也优于昂贵的碳硼纤维等。

4、抗高能束冲击性能

本发明材料含有较高的结合水与结构水，因此当遇到 2500 °C - 10000 °C 以上的高能束冲击时，水汽会形成数百个至上万个动态大气压 - - 冲击波，以阻断

较长时间高能束的打击。这种阻断性能，现有技术的任何一种防护材料均难以比拟。

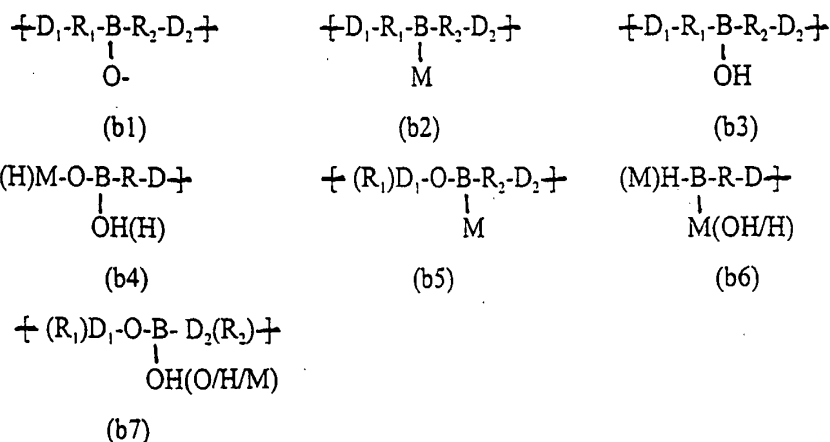
5、防火阻燃性能

如 1 - 4 所述，本发明防护材料自适应性可以应用于大范围、宽变化的防护领域。因此，比现有防护阻燃技术要优越。在现实中，许多碳水化合物（如木材、纤维板）均是火灾现场的助燃物，现有技术只解决了其阻燃问题，而本发明的材料在持续火灾中，超越了现有材料的阻燃性能：一方面，借助高温环境挖 56 % 的“消防水”（碳水化合物含结构水约 56 %）；另一方面，使碳化部分不仅难燃，而且阻断其有害气体的生成。本发明材料的防火阻燃适用温度可达 350 °C - 5000 °C 的范围。

总之，本发明在系统防护观念的基础上，解决了现有技术中静态技术顾此失彼，即只突出某一特性却失去另外一些特性 的综合效果不佳问题。

II.

当所述的具有羟基、醛基或酮基的物质是选自油脂、脂肪族化合物及其衍生物、天然动植物中的有机聚合物，如植物脂、胶、动物油脂及其盐、合成树脂、含氧合成树脂组成的组中一种或多种的有机物时，是将无机硼化物在中介反应物羟基有机物及其衍生物或脂肪族羧酸及其衍生物或醇胺或氨的存在下，与不含卤、硫、磷、砷元素的有机物反应生成具有以硼基或硼氧基为功能结构的共聚物，其共聚物为含有如下单元(b1) - (b7)中的一种或多种的有机共聚物。



实现上述发明技术方案的具体要求如下：

A. 原料选择

A1. 选择原则, 对环境不产生危害或者潜在危害的任何有机或无机化学产品及自然物质都可以考虑做为反应的主要原料或者次要原料。

A2. 为实现热反应 / 热分解的防护功能, 本发明以硼基或硼氧基为核心, 以有机基团为纽带构成大分子的防护功能结构, 因此有机物与硼化物是主要选择原料。

A3. 原料选择方案, 各反应物以 C、H、O、Si、B、Na、N 等元素为主, 以其它碱金属、碱土金属、第四周期过渡金属元素及铝、锆、铈等为辅。本发明反应物分类如下:

A3-1 无机硼化物包括, 金属硼化物、氧化硼、硼酸及其盐、过硼酸钠 (钾) 及其他过硼酸盐、偏硼酸盐、无水四 / 五硼酸盐、硼氢化钠 (钾);

A3-2 有机物包括, 油脂、脂环族化合物及其衍生物、天然动植物的有机聚合物及其盐、(含氧) 合成树脂;

A3-3 中介反应物包括, 氨液、醇类、碱金属醇化物、脂肪族羧酸及其酯类衍生物、无毒或微低毒醇胺;

A3-4 助剂包括, 金属有机物催化剂 / 或氧化硅、氧化硼、碱金属氢氧化物、碱土金属氧化物缩水剂 / 或硅化物粉、碳粉、半导体单质超微粒子、吸附树脂离子吸附剂 / 或两性金属氧化物、氨基酸等 pH 缓冲调节剂;

A3-5 改性剂包括, 金属 (氢) 氧化物、碳酸盐、氧化硅、硅酸盐、挥发性无毒或微毒醇及酯溶剂、含金属元素活性基团、单质碳、稳定金属粉、天然有机物及其粘合剂、合成树脂及其粘合剂、紫外线吸收剂;

A3-6 填充剂包括, 较廉价又不活泼 (指不与硼基或中介物直接起反应) 的任意无机或有机物。

B. 反应合成方法

本发明人研究得出, 无机硼化物在羟基化合物溶液中易与众多的有机分子生成以硼基或硼氧基为主结构或关键结构的有机硼聚物。在这一条件中, 当有机物是羟基化合物或者羟基衍生物 (如酯类) 时, 则可以形成由硼基或硼氧基为核心结构且能够结晶生长的有机硼化物, 该结晶形成条件与生长状况可以多种助剂控制, 如碱基、酸根等。

B1. 本发明采用无水或少含游离水的羟基中小分子自由液 (分子量为 2000

- 3000 以下) 的反应方法: 为促成无机硼化物与各有机物的共聚反应, 所述自由液既是反应中介质同时又是反应物, 以此实现硼化物与有机物形成大分子的防护功能结构(基团)。为使这一防护功能结构的分子量增大形成功能结构层次, 本发明采取促进有机物以硼氧基/硼基为中心聚合的反应技术线路, 故凡是利于分子量增大的共聚反应方法及其助剂, 本发明均宜采用。另一方面, 为改善防护功能材料的其它理化性能特别是适用的机械性能, 本发明还考虑添加其它助剂或填充剂。

B2. 根据 B1 所述, 本发明反应合成方法 - 在常温或均热熔融的羟基化合物液体中, 实施以置换/离子交换反应、酯化/酯交换反应、交联反应、偶合反应、缩聚反应与共聚反应为主, 以其它反应如催化反应为辅的合成方法。

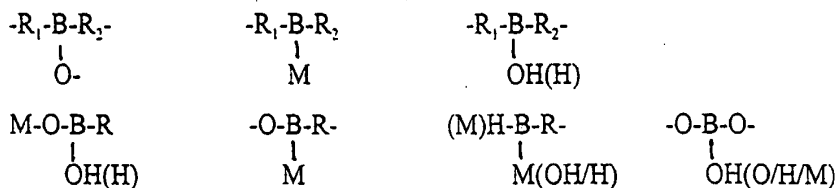
C. 技术实施方案

C1. 首先在 A3-2 有机物中确定好反应物及选择相应的有机中介反应物, 中介反应物可以在 A3-3 中选择一种至多种。一般, 根据 A3-2 有机物(为一种或两种/也可以考虑多种)的性质, A3-3 选择一种至二种为宜, 二种混溶比 2: 8 - 8:

2. 例如, A3-2 确定环氧树脂类, 则 A3-3 宜选择相应的醇胺类; 再如 A3-2 确定羟甲基纤维素与明胶对平均混物, 则 A3-3 选择甘油: 氨液 = 6: 4 - 8: 2 共混物。

C2. 在这一选择中应充分考虑有机物的 H、O 元素比例, 一般设计 H: O = 1.5: 1 - 3.2: 1 范围之内较宜, 最好接近水的 2: 1 比例。

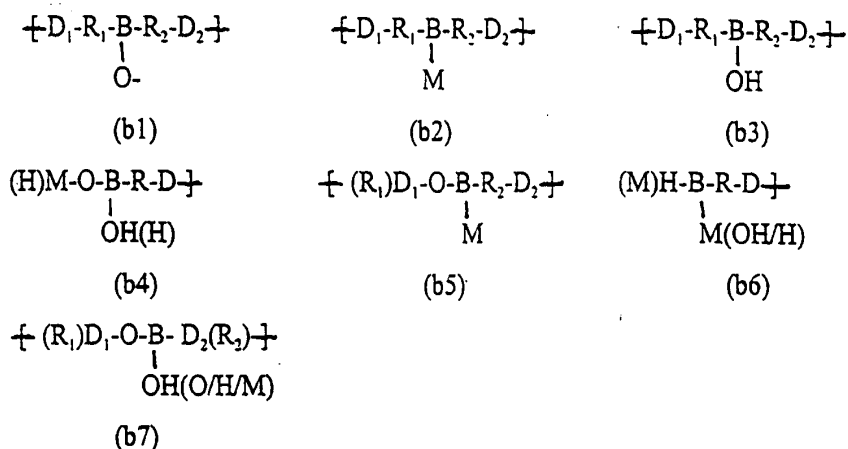
选择的中介反应在液态或者均热熔融状态中应尽量分布或共熔分散 A3-1 无机硼化物, 形成初始有机硼活性基团:



其中, R 、 R_1 、 R_2 是相同或者不相同的 A3-3 基, M 是碱基或者无机基。

C4. 然后, 该活性基团与所确定的 A3-2 有机物均混并且在无其它成份或者有助剂 A3-4 的帮助下, 在一定条件中由 B2 的合成方法, 形成具有骨干防护功能结构的共聚物材料/产品。

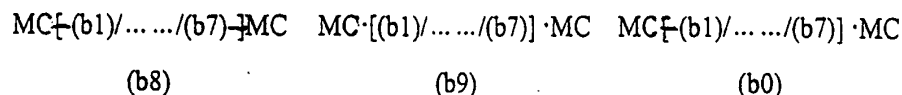
C5、与 C3 的初始活性基团相对应, 本共聚物的功能结构特征是



其中之一有大分子基团或者是其中二种结构或二种以上结构的嵌段结构。结构式中, D 、 D_1 、 D_2 是相同或不同的有机大分子基。

C6、在上述共聚物中如含有 N 元素, 则设计技术方案应考虑元素的摩尔比 $N: B \leq 0.4$ 为宜。

C7、继之为改善性能或制成特定的需求商品, 如制成工程结构材料, 还可以添加 A3-5 改性剂与上述共聚物交联、均混等合成为一体, 这一过程可以在共聚基团上形成具有边际防护功能结构



的族类或系类产品。式中, [] 内为(b1)-(b7)结构式中的任意一种或两种以上嵌段基团, MC 为 A3-4 改性剂基或下述填充剂分子成份。

C8、为降低成本, 还可以添加 A3-6 适量填充剂均混之——即廉价的稳定金属(氢)氧化物、硅酸盐、高分子碳水化合物、玻璃纤维、炭粉等物质。

C9、按 C1 - C8 所述, 实施方案的计量范围如下:

C9-1 根据 A3-2 有机物性质, 选择 A3-3 中介反应物一种至多种取 50 - 200 重量份, 优选范围 20 - 100 重量份;

C9-2 A3-1 无机硼化物一种至多种取 10 - 120 重量份与上述量均混共溶/熔融, 优选范围 20 - 100 重量份;

C9-3 A3-2 有机物粉状 5 - 200 重量份与上述溶(溶)各成份均混共聚, 较佳范围 20 - 150 重量份;

C9-4 A3-4 助剂分别取所需的一种或两种 0 - 50 重量份;

C9-5 A3-5 改性剂取一种至多种 0 - 100 重量份, 优选范围取一种或两种 5 - 80 重量份;

C9-6 A3-6 填充剂取一种或二种共 0 - 300 重量份, 较少量 5 - 230 份;

C9-7 均热根据共聚反应特点取 50 °C - 270 °C, 压强则为反应物不产生汽化为宜。在计量范围之内, 可以根据实际防护需要, 采用任意的适用量制成本发明防护功能材料。

在制备上述的具有防护功能的有机硼聚物中, 可以采用催化剂、缩水促进剂、离子吸附剂、pH 缓冲调节剂, 以生成所述衍生物, 其主要反应为置换反应或离子交换反应、交联反应、共聚反应及无化学变化的混合方法与交粘熔合方法。

在一个实施方案中, 采用如下组分制备本发明的具有防护功能结构的有机硼聚物: a) 无机硼聚物 10 - 120 重量份; b) 中介反应物 50 - 200 重量份; c) 有机物 5 - 200 重量份; d) 助剂 0 - 150 重量份; e) 改性剂 0 - 100 重量份; f) 填充剂 0 - 300 重量份。

在上述的组分中, 优选 a) 20 - 100 重量份硼化物, 选自硼化铝(锌/钛/镁)、氧化硼、碱(土)金属硼酸盐、碱(土)金属偏硼酸、无水四硼酸钠(钾)、五硼酸铵、硼氢化钠(钾)、过硼酸钠(钾)中的一种或两种; b) 70 - 150 重量份中介反应物, 选自氨液、液态醇、乙(二)醇钠(钾)、C₂以上的脂肪酸、C₃以上酯类、C₂ - C₆醇胺中的一种或两种; c) 10 - 150 重量份有机物, 选自高分子油脂、无毒或低毒脂环族化合物及其衍生物、海藻酸、松香、明胶、含氧合成树脂及其粘合剂中的一种或两种; d) 助剂选自钛酸四丁酯、异丙酸铝中的一种取 0 - 8 重量份, 或者氢氧化钠、氧化硅、氧化硼、氧化钙中的一种取 0 - 30 重量份, 或者白炭黑、活性白土、活性炭粉、硅超微粒子、丙烯酸系树脂中的一种取 0 - 30 重量份, 或者氧化铝粉、氨基乙酸中的一种取 0 - 30 重量份; 其中, a+b+c+(d)按所规定的任意比例合成预聚体产品或者再添加或不添加下述 e) 5 - 80 重量份改性剂, 选自碱土金属(氢)氧化物、铈酸钠、氧化铝、碳酸(氢)铵、氧化硅、碱(土)金属硅酸盐、乙醇或乙醇乙(丙)酯溶剂、钛酸酯偶联剂、铝研磨细粉、活性炭及碳纤维、天然橡胶液、环氧树脂、纤维树脂、UV 类化合物

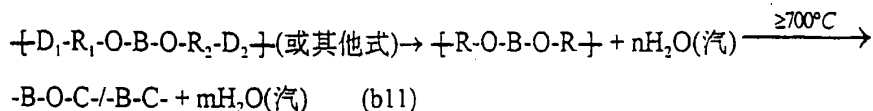
中的一种或两种；f) 5 - 230 重量份填充剂，选自廉价的稳定金属（氢）氧化物、硅酸盐、高分子碳水化合物、玻璃纤维、炭粉等中的一种或两种；f 与 g 均匀分布于 a+b+c+d 的预聚物中形成功能防护共聚物的衍生物产品。

或者，优选 a) 30 - 100 重量份硼化物，选自硼化锌（镁/铝）、氧化硼、硼酸钠（钾）、偏硼酸钠（钾）、无水四硼酸钠（钾）、五硼酸铵、硼氢化钠中的一种或两种；b) 80 - 120 重量份中介溶液，选自氨液与乙醇（乙二醇、甘油等液醇类）质量比 3：7 - 7：3、乙醇化钠（钾）与乙醇（乙二醇、甘油等液醇类）质量比 3：7 - 5：5、液体脂肪酸、乙酸酯、液态脂肪酸（ $>C_2$ ）、三乙醇胺、（二、三）异丙醇胺中的一种或两种；c) 20 - 80 重量份有机物，选自大豆油脂、柠檬烯、蒎烯、里哪醇、海藻酸、明胶、聚酯树脂、聚醚酮树脂、环氧树脂、有机硅树脂中的含氧树脂一种或含氧基树脂与不含氧树脂混用两种；d) 助剂选自钛酸四丁酯 0 - 5 重量份，或者硅、硼、钙氧化物中的一种取 0 - 20 重量份，或者白炭黑、活性白土、丙烯酸系吸附树脂中的一种取 0 - 25 重量份，或者氧化铝粉、氨基乙酸中的一种取 0 - 20 重量份；其中，a+b+c+(d)按所述反应成预聚体产品，或再添加 e) 10 - 40 重量份改性剂，选自碱土金属（氢）氧化物、锑酸钠、氧化铝、碳酸（氢）铵、氧化硅、碱（土）金属硅酸盐、乙醇或乙醇乙（丙）酯溶剂、钛酸酯偶联剂、铝研磨细粉、活性炭及碳纤维、天然橡胶液、环氧树脂、纤维树脂、UV 类化合物中的一种或两种；f) 5 - 150 重量份填充剂，选自廉价的稳定金属（氢）氧化物、硅酸盐、高分子碳水化合物、玻璃纤维、炭粉等中的一种或两种；f 均匀分布于预聚物中形成功能防护共聚物的衍生物产品。

本发明防护功能材料按自适应性热分解的动态工作原理，适合于多领域多用途的综合防护，比现有静态式的防护材料具有如下优越的性能及良好的效果：

1、高温绝热性能

当功能结构(b1)/-(b10)遇到 250 °C - 1000 °C 以上的高温时，随温度上升逐渐发生有机热分解的结构变化



在这一有机失去结构水（即 OH、O、H 基）的变化中，有大量的生成水散失了辐射到材料上及其变化结构上的绝大部分热量，同时这些水汽化形成材料的多微孔中空状。该微孔耐高温（ $> 2000\text{ }^{\circ}\text{C} - 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）结构在高温 $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件中，又易促成低气密度的真空绝热的良好性能，这一真空理论上随高温可以维持在约 0.2 % 的大气密度。当遇 $1000\text{ }^{\circ}\text{C} - 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的高温时，上式的热分解变化会随温度越高变化越快。实验证明，高温绝热性能比现有的低导热率材料还要低至少 1 - 2 个数量级。相比之下，我们只能称现有技术产品为隔热材料。

2、高温抗氧化性能

主要是功能结构中的硼基或硼碳 / 硼氧碳基团在 $700\text{ }^{\circ}\text{C} - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上具有高温抗氧化催化能力。实验证明，空气中 $3000\text{ }^{\circ}\text{C} - 4500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高热作用下这一抗氧化能力还明显存在。

3、热核消防的工作原理

在热核事故的失控高温中，形成的水汽一方面散失大量的能量，另一方面又同时由焦化 / 碳化形成的(b11)式无机成份吸收热中子，以阻止热核反应的继续，此外改性剂中的核屏蔽材料也有一定的吸收防护能力——综合结果，当热核反应的能量增加与中子增殖小于散失与吸收值时则会受阻断，即可以达到核消防的目的。

4、抗高能束冲击性能

当材料的功能结构遇到 $1800\text{ }^{\circ}\text{C} - 4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高能束冲击时，如激光束（可达万度至亿度）打击，则结构水的迅速汽化形成一个大约几百个至几十万个大气压的高压动态气垫层，造成高能冲击力在热能传递梯度方向上的锐减。同时，有机物的碳化层等物质又吸收穿透过的少部分能量而汽化，又形成一个内部高压层，在内部高压层中有（如-B-O-C）复杂的耐高温物质的形成，从而使功能防护材料比钢铁、陶瓷等抗高能冲击性能更好。实验证明，这一性能在氢氧焰的高热中比硬钢高数倍至几十倍，随着温度越高，其性能越好。

5、其它性能与指标

实验表明，本发明提供的具有动态自适应性防护功能的有机硼聚物材料具备现有技术产品不可比拟的综合优势。例如：US93-5272237 适应于做 $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的变化，本发明则适应于做 $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的变化；US85-4504611、

平 7-41611、平 7-278267 最好达到 V-0 级的阻燃程度，而本发明的有机硼聚合物材料最好则是在 1000℃ - 2000℃ 以上不可燃——由本发明方法制成的材料一般阻燃性均可以在 ≤3 - 5 秒自熄，而平 7-41611 实施例平均为 12.8 秒。此外，在本发明的总成分中不含有毒或污染环境的卤、硫、磷、砷、重金属与放射性元素，本发明具有良好的全过程环境效益。

总之，本发明所提供的有机硼聚合物与现有技术的最大区别在于：本发明利用材料中的有机防护功能结构的自适应变化对应外部环境的各种变化；而现有技术则是以不变应万变。前者开放式防护性能不可限量，后者静态指标与防护性能只会有确定的量。

通过对上述两种硼聚合物的实验研究表明，(1)本发明所提供的具有功能结构的防护材料，其主体功能结构生长的晶体呈树枝状（立体为主）与各式雪花状（以平面为主），含边缘功能结构的晶体复合材料多为呈皮肤网状，霜状，收缩丘陵状与没明显外观特征的固体状与油液状；(2)经过 800 - 1200℃ 灼烧质量损失法判定，本发明的具有功能结构的防护材料根据不同的反应条件所含的结构水与结合水总量达 50% - 80%，而现有作高温防护的发明的结合水与结构水一般小于 36%；(3)本发明产品在 200℃ - 300℃ 以下时，主要失去结合水，300℃ - 350℃ 以上时开始失去结构水，600℃ - 700℃ 主要结构水大部分失去后有有机高分子向无机高分子转变，800℃ - 900℃ 以上向碳化硼、无机硼化物转变，1500℃ - 2000℃ 从无机高分子向玻璃态转变；(4)逐渐加热本发明晶体表面，200℃ - 300℃ 以下失去的水可以逆转再复合含水，300℃ - 350℃ 开始脱水变色而不能完全恢复，长时间 600℃ - 750℃ 呈棕褐色（含硼化物的表现），长时间受此加热不变，800℃ - 900℃ 以上从棕褐色转为黑褐色（黑色主要为有机体碳化的表现），800℃ - 1200℃ 晶体从原来与木质材料较易分离到与碳化层难以分离且碳化层易燃，说明高分子碳化硼形成；(5)本发明晶体含有大量的结构水与结晶水，各配比原料中多种含有离子键化合物原料如硼砂确实产生了聚合反应——各离子基团聚合到一起成为本发明产品的构成部分。

实施本发明的最佳方式

由所述的制备方法，本发明从经济技术的最优化方案出发，最佳方式按如下几点控制即可以达到更好的效果：

①H:O = 1.8:1 - 2.3:1, N:B≤0.2;

②水溶液反应采用 80℃ - 95℃ 控温条件, 有机聚合反应采用含醇或酯做载体的反应方法;

③硼聚合物中一般要求 B:C≥1, 当 B:C>1 时, 结构水与结合水含量应≥50 %;

④反应剩余物作为应用材料的填充物。

以下通过实施例详细说明本发明。

实施例 1

防火阻燃装饰涂料

按 1 : 9 的比例取硼酸: 偏硼酸钠, 总量为 50 重量份, 加入 3 % 的季戊四醇水溶液 70 重量份之中, 再加入蔗糖与淀粉等量, 共 10 重量份, 然后加热至 80℃ - 100℃ 均温中搅拌, 等充分熟化均一后, 再根据不同的装饰效果做如下技术处理:

a. 透明显纹涂料, 直接用反应混合液在 70℃ 以上热喷涂 2 - 3 遍, 每次自然略干后再喷下一遍, 最后自然干燥或烘干;

b. 在余热中加入 10 重量份硅酸钠改性剂, 均混反应后做涂料产品, 在 50℃ - 70℃ 预热中喷涂 1 - 2 遍, 自然干燥呈霜或小雪花, 3 - 5 遍自然干燥呈大雪花;

c. 亚光/星光涂料, 在余热中加 30 - 55 重量份的石英砂或者氢氧化铝小晶体化与其它不溶性晶砂一种, 均搅, 预热或不预热手工涂布 1 - 3mm, 自然干燥后即呈亚光装饰效果 - 如果选用的晶砂有较多的光学面, 则可以呈星光效果;

d. 一般涂料, 在余热中加入 25 重量份的氢氧化镁(钙)或氢氧化铝 60 - 100 目的粉末, 预热或不预热, 涂布 2 - 3mm, 则是普通白色效果, 如加入各种颜料, 即可以有各种颜色。

a-d 的各种装饰涂料, 适用于 2000℃ 以下的普通防火阻燃及其综合应用。

实施例 2

高温绝热材料

取硼酸或五水四硼酸钠 40 重量份, 加入 2 % 的山梨醇水溶液 60 重量份中, 再加入等量的单糖与淀粉 20 重量份, 然后在 90℃ - 100℃ 条件中熟化反应, 利用余热加入白炭黑助剂 5 - 10 重量份, 均混后再加入 20 - 50 重量份氧化铝或

氧化钛粉，再搅拌机均混。此反应物预热至 60 °C 以上呈可流动稠状物，常温呈固态，350 °C - 500 °C 以上脱去结合水呈多孔绝热材料。

- a. 如在高温冶金中节能应用，则预热 70 - 80 °C 浇注做绝热衫壁使用；
- b. 如在金属结构上使用，可加入 5 - 15 重量份环氧树脂及其固化剂；
- c. 如做建筑防火门等应用，可加入 10 - 30 重量份树脂粘接剂制板或直接附着于金属壁上。

实施例 3

高温抗氧化材料

取 0.5 : 9.5 - 1:9 比例的硼化铝粉：无水四硼酸钠共 50 重量份，加入 80 - 100 重量份水中，再加入等量的蔗糖·淀粉 15 - 27 重量份或者等量的蔗糖·羟基纤维素 5 - 15 重量份，100 °C 浴热均一。按照不同用途做如下技术处理：

- a. 做易燃品防护层（如装饰板），加入气相二氧化硅 5 - 15 重量份强力搅拌均匀混之后，再预热喷涂或常温手工涂布 2 - 5mm，自然干燥或烘干；
- b. 做金属防护层（如铝型材），加入 5 - 15 重量份硅油与 5 - 10 重量份环氧树脂或聚氨酯粘接剂，机械涂布或人工涂布，80 °C - 230 °C 烘干。

a-b 约可以在 5 - 100 分钟做 2000 °C - 3000 °C 以上的绝热应用及其所述的高温防护的综合应用。

实施例 4

射线吸收及屏蔽材料

在上述各实施例的初始基础产品中，加入适量的铝粉、硅粉、硼粉或少量的活性碳粉填充剂，即适用于射线吸收及屏蔽的需求。

实施例 5

核辐射屏蔽材料

在上述各种用途的基础产品中，加入 5 - 10 重量份等量的氮化硼与碳纤维同 5 - 20 重量份的树脂粘接剂，即可以做核屏蔽固体材料；在实施例 1 - 3 的基础产品中，加入 900 °C - 1500 °C 空气中灼烧的本发明残物，即以 NB 与 CB（高分子）为主要成分的复杂固态混合物 10 - 30 重量份做填充剂，即可以用做软膏状核屏蔽填充材料。

实施例 6

抗高能束冲击材料

任意一种碱金属硼酸盐取 50 重量份同 6: 4 的蔗糖: 藕粉 15 重量份, 混于 80 重量份水中, 约 100 °C 浴热熟化后再加 5 份阿拉伯胶, 熟化均混, 然后利用余热均混入 40 重量份均等量的氢氧化铝、三硅酸镁及适量氧化钛粉、压制成型, 自然干燥为成品。

此产品主要应用于抗 10000 °C 以下的高能冲击及其它综合防护方面。在 10000 °C 以上, 其耐击穿性能也优于钢铁, 实验证明, 3500 °C 左右的氧 - 氢割炬切割证明, 其耐击穿性能是碳钢的约 20 倍。

实施例 7

抗激光与太阳风的材料

实施例 6 的基础熟化液 100 重量份, 利用余热加入 50 重量份三硅酸镁均混, 然后在 30 - 60 °C 余热中加入超细硅酸铝 30 份, 均混后研磨, 然后压制成型, 自然干燥为成品。

此产品主要应用于激光打击与宇宙中高能粒子的冲击及其综合防护应用, 例如用此材料制成的硬质固体材料, 耐 3500 °C 氢 - 氧焰割炬打击的能力是实施例 6 的约 1.5 倍, 即普通钢的 30 倍。

实施例 8

绝热防火阻燃透明涂料

此实施例采用醇溶剂常压常温制备方法, 制取有机硅功能结构共聚物的绝热防火阻燃透明涂料。

按重量比, 取氧化硼粉末 35 份溶混于 120 份乙醇 (含量 $\geq 96\%$) 中再与 50 份有机硅玻璃树脂同 5 - 15 份无毒固态醇 (如季戊四醇交联剂) 均搅, 即得透明状防火涂料。其中, 还可以添加 1 - 2 份碱金属化合物如硼酸钠, 1 - 5 份氧锑化物或碱金属锑酸盐阻燃改性剂。此例对 5 - 15mm 厚木板的防火阻燃效果达到国家保准 B1 级。

实施例 9

防火抗辐射涂料

本实施例采用酯化制备, 环氧树脂功能共聚物, 主要用做橡胶、塑料、木材、金属的防火抗辐射涂料。

按重量比,取硼酸 30 份,溶于 100 份甘油醚中,再与缩水甘油酯型环氧树脂 30 - 50 份均,其中加入 5 份硼砂与 10 份氧化硼高温固化剂,还可以添加 1 - 2 份白炭黑固化助剂,即形成功能结 (b1)、(b3) 或 (b7) 的硼聚涂料。按照涂料颜色要求,在共聚物中适量加入 (如 30 - 50 份) 稳定金属或金属氧化物及碳物质,如银白色的铝粉、白色的氧化钛粉、黄色的三氧化二铁、黑色的活性碳粉等。本涂料在使用中辐照或烘烤加热固化。实验证明,此涂料在被防护物品上附着 0.1 - 1mm 厚,既有对 β 、 γ 与 α 的屏蔽效果,又有 3500 °C 以下的良好高温防火作用。

实施例 10

绝热防火抗辐射工程材料

本实施例采用共聚制备,制备环氧树脂功能结构工程材料,用于做绝热防火抗辐射工程材料。

按重量比,取五硼酸铵 50 份粉碎至 80 - 150 目与 10 份气相二氧化硅均混,然后均布于 50 份甘油中再与 100 份液态脂环族环氧树脂搅拌均匀混,其中加入 10 - 25 份醇胺固化剂与 1 - 5 份镁、铍、铝等粉末核屏蔽改性剂。如果采用固态脂环族环氧树脂,则添加 20 - 70 份双丙酮醇稀释剂,然后再添加五硼酸铵甘油均混物等。本配方在 80 °C - 150 °C 条件下,注塑、模压成型制成商品。本材料防火抗辐射作用与实施例 9 的材料相近,在高温中,比实施例 9 的材料更易产生膨胀微孔体。

实施例 11

抗氧化阻燃与防辐射材料

本实施例采用与纤维物品共聚制法,制备专用于浸入木材、高分子纤维材料、或者复合微孔材料中起抗氧化阻燃与防辐射等作用的材料。

按重量比,取过硼酸钠 50 份,溶于 150 份有机酸中;为增加硼化物的溶解性,也可以溶于 150 份异丙醇胺与 30 份甘油的均混液中。然后,将物品浸入本溶液中浸润处理,处理时间根据物品体积与表面积一般按小时计,然后取出在 70 °C - 130 °C 下烘约 1 - 2 小时取出。本处理方法适合于 1500 °C 以下的防火阻燃应用。

实施例 12

绝热防护与核辐射屏蔽材料

高分子多功能结构材料或涂料，专用于较长时间的绝热防护与辐射屏蔽方面。

按重量比，取硼酸或者含硼酸（20 % - 30 %）的无水四硼酸钠、（偏）硼酸钠 100 份与 20 - 30 份的硼化铝粉末均混，然后在适量的乙醇或乙酸酯， α -烯丙基甘油醚助剂参与下与交联剂聚酯多元醇或聚醚多元醇 100 份均混，均混中加入 2 - 5 份 BN 粉，形成（b1）-（b7）之中的各种功能结构基团，该基团再与聚苯酯或聚羟醚 30 份预聚，形成嵌段共聚的功能结构半成品。然后

a、如做工程材料，则所述预聚物 100 份与 60 份脂肪族环氧树脂与 10 份碳纤维均混，在 100 °C - 250 °C 条件下压模固化。- 固化前，可加入低成本的 A3-6 适量填充剂；

b、如做涂料，可以加少量（如 100 份加 10 - 20 份）金属氧化物与增加剂量，制成需要的涂料。

c、还可以用疏水性二氧化硅填充剂或气相二氧化硅 10 % 的量与 50 份有机硅树脂同上述半成品 100 份形成耐高温共聚物。

本发明在上面讨论的基础上有可能还有许多额外的修改、提高和变化。因此，应当理解的是，本发明可以在这里特别描述之外的方式进行实施。本发明的范围由附于后面的权利要求界定而限于上面提出的实施方案。

权利要求

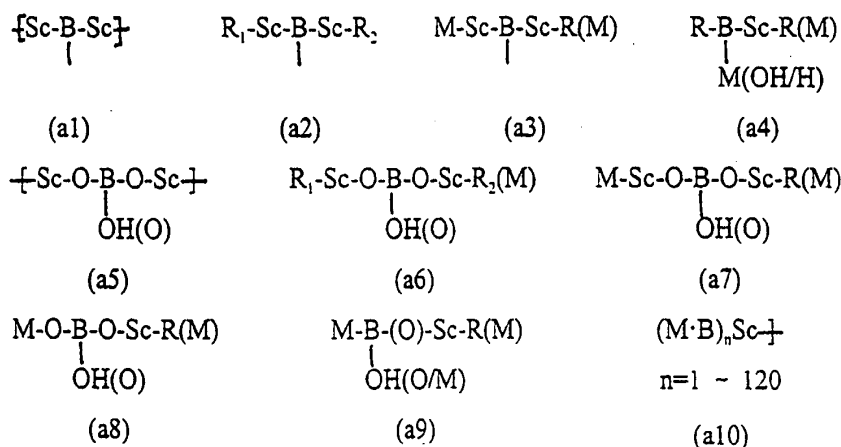
1、一种具有自适应性防护功能结构硼聚物的材料，其特征在于，该材料具有以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成主体结构，并具有占该材料总重量 50 - 80 % 的结构水和结合水；其中，

所述的有机活性基团选自羟基、醛基、酮基、羧基组成的组；

所述的结合水是指在该材料生成时自然吸附的游离水和反应填充物中各种形态的水分子；

所述的结构水是指构成该材料功能结构中所有 H、O 元素，其含量比为 1.6: 1 - 2.5: 1。

2、如权利要求 1 的材料，其特征在于，所述的以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成的主体结构含有如下结构单元中的一种或多种：



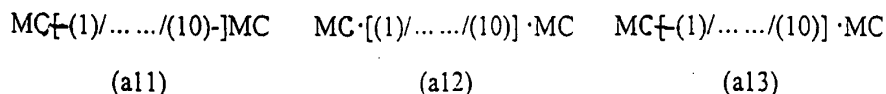
其中：

Sc 是糖基；

R、R₁、R₂ 是含氧有机基或者烷基基；

M 是碱基或其他无机根。

3、如权利要求 2 的材料，其特征在于，所述的主体结构进一步含有助剂、改性剂、填充剂中的一种或多种，形成具有如下通式的边际功能结构：



其中，

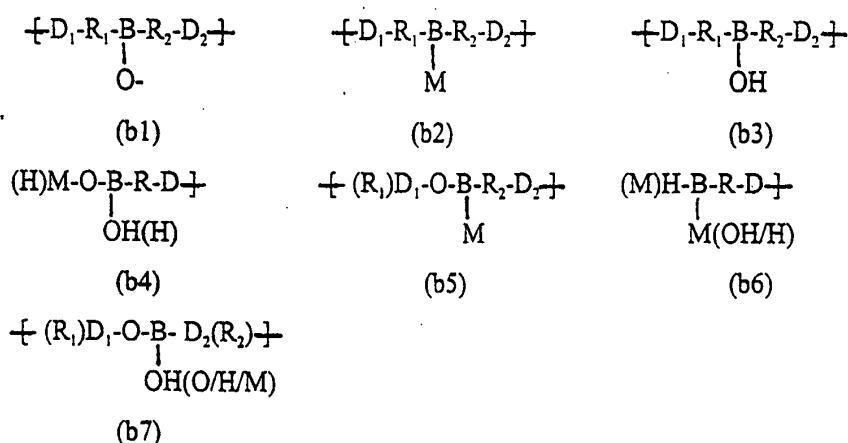
MC 为改性剂或稳定剂的稳定基团；

所述的助剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨、二氧化硅、无毒有机酸组成的组中的一种或两种；

所述的改性剂选自碱土金属氢氧化物、第四周期金属氧化物、第四周期金属氢氧化物、铋与锡化合物、氨或碱金属硅酸盐、氨或碱金属碳酸盐、氨或碱金属有机酸盐、阿拉伯胶、活性二氧化硅组成的组中的一种或两种；

所述的填充剂选自氧化铝、氢氧化铝、铝化合物、氧化钛、氢氧化钛、氢氧化镁、氢氧化钙、难溶性硅酸盐与碳酸盐、硅粉、硼粉、碳化物、不溶性碳水化合物、天然胶粘剂，不含卤/硫/磷元素的合成树脂及其粘接剂组成的组中的一种或多种。

4、如权利要求1的材料，其特征在于，所述的以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成的主体结构含有如下结构单元中的一种或多种：

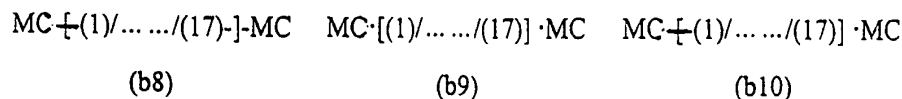


其中：

R、R₁、R₂是相同或者不相同的含氧有机基；

M是碱基或者无机根。

5、如权利要求4的材料，其特征在于，所述的主体结构进一步含有助剂、改性剂、填充剂中的一种或多种，形成具有如下通式的边际功能结构：



其中，

MC为改性剂或稳定剂的稳定基团；

所述的助剂选自金属有机物催化剂、氧化硅、氧化硼、碱金属氢氧化物、碱

土金属氧化物缩水剂、碱土金属硅化物粉、碳粉、半导体单质超微粒子、树脂离子吸附剂、两性金属氧化物、氨基酸等 pH 缓冲调节剂组成的组中的一种或多种；

所述的改性剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、碳酸盐、氧化硅、硅酸盐、挥发性无毒或微毒醇及酯溶剂、含金属元素活性基团、单质碳、稳定金属粉、天然有机物及其粘合剂、合成树脂及其粘合剂、紫外线吸收剂组成的组中的一种或多种；

所述的填充剂是不与硼基或氨液、醇类、碱金属醇化物、脂肪族羧酸及其之类衍生物、醇胺直接起反应的任意无机或有机物。

6、一种制备具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料的方法，其特征在于，将具有羟基、醛基或酮基的物质与无机硼化物反应，生成具有以硼基或硼氧基为中心、与有机活性基团构成主体结构，并具有占该材料总重量 50 - 80 % 的结构水和结合水；其中，

所述的结合水是指在该材料生成时自然吸附的游离水和反应填充物中各种形态的水分子；

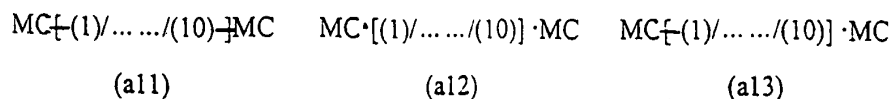
所述的结构水是指构成该材料功能结构中所有 H、O 元素，其含量比接近 1.6: 1 - 2.5: 1；

所述的无机硼化物选自金属硼化物、氧化硼、硼酸及其盐、偏硼酸盐、四/五硼酸盐、过硼酸盐组成的一种或多种。

7、如权利要求 6 的方法，其特征在于，所述的具有羟基、醛基或酮基的物质是选自单糖、二糖、三糖、多糖、糖酸及其金属盐、糖酸铵盐、水溶性纤维素及其盐、糖（类）有机纤维素组成的组中的一种或多种的糖类。

8、如权利要求 7 的方法，其特征在于，所述的反应在水或含醇及醇衍生物的水溶液中进行，所述的醇或醇衍生物选自乙醇、乙二醇、甘油、季戊四醇、山梨醇组成的组中的一种或多种。

9、如权利要求 7 或 8 的方法，其特征在于，所述的方法进一步包括加入助剂、改性剂、填充剂，形成具有边缘功能结构的衍生物，



其中，

MC 为改性剂或稳定剂的稳定基团;

所述的助剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨、二氧化硅、无毒有机酸组成的组中的一种或两种;

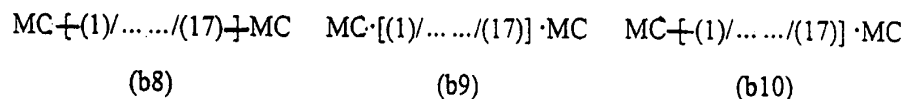
所述的改性剂选自碱土金属氢氧化物、第四周期金属氧化物、第四周期金属氢氧化物、铋与锡化合物、氨或碱金属硅酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属有机酸盐、阿拉伯胶、活性二氧化硅组成的组中的一种或两种;

所述的填充剂选自氧化铝、氢氧化铝、铝化合物、氧化钛、氢氧化钛、氢氧化镁、氢氧化钙、难溶性硅酸盐与碳酸盐、硅粉、硼粉、碳化物、不溶性碳水化合物、天然胶粘剂, 不含卤/硫/磷元素的合成树脂及其粘接剂组成的组中的一种或多种。

10、如权利要求 6 的方法, 其特征在于, 所述的具有羟基、醛基或酮基的物质是选自油脂、脂肪族化合物及其衍生物、天然动植物中的有机聚合物及其盐、合成树脂、含氧合成树脂组成的组中一种或多种的有机物。

11、如权利要求 10 的方法, 其特征在于, 所述的反应在羟基有机物及其衍生物或脂肪族羧酸或醇或氨的存在下进行。

12、如权利要求 10 或 11 的方法, 其特征在于, 所述的方法进一步包括加入助剂、改性剂或填充剂, 形成具有边缘功能结构



的衍生物; 其中,

MC 为改性剂或稳定剂的稳定基团;

所述的助剂选自金属有机物催化剂、氧化硅、氧化硼、碱金属氢氧化物、碱土金属氧化物缩水剂、碱土金属硅化物粉、碳粉、半导体单质超微粒子、吸附树脂离子吸附剂、两性金属氧化物、氨基酸等 pH 缓冲调节剂组成的组中的一种或多种;

所述的改性剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、碳酸盐、氧化硅、硅酸盐、挥发性无毒或微毒醇及酯溶剂、含金属元素活性基团、单质碳、稳定金属粉、天然有机物及其粘合剂、合成树脂及其粘合剂、紫外线吸收剂组成的组中的一种或多种;

所述的填充剂是不与硼基或氨液、醇类、碱金属醇化物、脂肪族羧酸及其之类衍生物、醇胺直接起反应的任意无机或有机物。

13、如权利要求 2 或 3 的具有防护功能结构的硼聚物材料以及权利要求 7 - 9 之一的方法制备的具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料在制备 a)200 °C - 3500 °C 高温绝热; b)300 °C - 4500 °C 高温抗氧化; c)350 °C - 5000 °C 防火阻燃; d)2500 °C - 10000 °C 以上抗高能束冲击; 以及 e)2000 °C - 3000 °C 以下热核控制及其消防与屏蔽的产品中的应用。

14、如权利要求 4 或 5 的具有防护功能结构的硼聚物材料以及权利要求 10 - 12 之一的方法制备的具有自适应性防护功能结构的硼聚物材料在制备 a)260 °C - 2700 °C 高温绝热; b)350 °C - 3500 °C 高温抗氧化; c)400 °C - 4500 °C 防火阻燃; d)1800 °C - 5000 °C 以上抗高能束冲击的产品中的应用。

15、如权利要求 13 或 14 的应用, 其特征在于, 所述的产品是工业填充材料、(森林)消防材料、工程结构材料以及装饰材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN 98/00072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int Cl⁶ C08G 79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int Cl⁶ C08G 79/08 C08L 1,3,5, 85/04, C07C47

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI(Derwent) CNPAT(CN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3891621(The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, Washington, D.C.) 24. June 1975(24. 06. 75)	1~12,15
A	US 5226481(BJ Services Company, Houston, Tex.) 13. July 1993(13. 07. 93)	1-12
A	EP 0594363(HALLIBURTON COMPANY) 27. April 1994(27. 04. 94)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claims(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12. June 1998(12. 06. 98)

Date of mailing of the international search report

09 JUL 1998 (09. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Chinese Patent Office, 6 Xitucheng Rd. Jimen Bridge,
Haidian District, 100088 Beijing, China

Authorized officer

Gao Sheng-hua

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No. (86-10)62093878



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information patent family members

International application No.

PCT/CN 98/00072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3891621	24. 06. 75	US 3790562	23. 05. 72
		US 3821196	15. 10. 73
US 5226481	13. 07. 93	NO 930573	18. 02. 93
		GB 9304124	01. 03. 93
		GB 2264738	01. 03. 93
		NL 9300341	24. 02. 93

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 98/00072

A. 主题的分类 Int. Cl⁶ C08G 79/08

按照国际专利分类表 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类体系和分类号)

Int Cl⁶ C08G 79/08 C08L 1, 3, 5, 85/04, C07C47

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI (Derwent)、CNPAT (CN)

C. 相关文件

类型 *	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	US 3891621 (The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, Washington, D. C.) 24. 6 月 1975 (24. 06. 75)	1~12, 15
A	US 5226481 (BJ Services Company, Houston, Tex.) 13. 7 月 1993 (13. 07. 93)	1-12
A	EP 0594363 (HALLIBURTON COMPANY) 27. 4 月 1994 (27. 04. 94)	1-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确表示了一般现有技术, 不认为是特别相关的文件

"E" 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

"L" 对优先权要求可能产生怀疑或者用未确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件 (如详细说明)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其它手段的文件

"P" 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

"T" 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

"Y" 特别相关的文件; 当该文件与其它一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

12. 6 月 1998 (12. 06. 98)

国际检索报告邮寄日期

09. 7 月 1998 (09. 07. 98)

中国专利局

100088 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号

传真号: (86-10) 62019451

受权官员

高胜华

电话号码: (86-10) 62093878

华高印胜

PCT/ISA/210 表 (第 2 页) (7. 1992)

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN 98/00072

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US 3891621	24. 06. 75	US 3790562	23. 05. 72
		US 3821196	15. 10. 73
US 5226481	13. 07. 93	NO 930573	18. 02. 93
		GB 9304124	01. 03. 93
		GB 2264738	01. 03. 93
		NL 9300341	24. 02. 93